

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194349

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C09K 11/64
C09K 11/08
C09K 11/62
C09K 11/66

(21)Application number : 2000-398327

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : JO YUKIO
RYU GEI
AKIYAMA MORIHITO
NONAKA KAZUHIRO
TATEYAMA HIROSHI

(54) STRESS-INDUCED LIGHT-EMITTING MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stress-induced light-emitting material capable of effectively emitting the light with good repeatability, when a mechanical external force is applied to the material, and to provide a method for producing the same.

SOLUTION: This stress-induced light-emitting material is formed by using an oxide expressed by the formula: MN_2O_4 (M is one or more metal elements selected from the group consisting of Mg, Sr, Ba, and Zn; and N is one or more metal elements selected from the group consisting of Ga and Al) as a base material and adding one or more elements selected from rare earth elements or transition metals which emit the light when carries excited with mechanical energy return to the ground state as emission centers to the base material, wherein the element constituting the emission center is contained in an amount of 0.001-20 mol% based on the amount of the element expressed by M.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-194349
(P2002-194349A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002. 7. 10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64	CPM 4 H 0 0 1
11/08		11/08	B
11/62	CPN	11/62	CPN
11/66	CPB	11/66	CPB

審査請求 有 請求項の数10 OL (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-398327(P2000-398327)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 徐 超男

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

(72) 発明者 劉 芸

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

(72) 発明者 秋山 守人

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 応力発光材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 機械的な外力によって再現性よく効率的に発光するところの応力発光材料とその製造方法を提供する。

【解決手段】 MN_2O_4 で表される酸化物 (MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素) を母体材料とし、機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る場合に発光するところの希土類または遷移金属から選ばれた1種類以上の元素を、上記母体材料に発光中心として添加し、Mで表わされ金属元素に対する発光中心元素のモル%を0.001~20%とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 MN_2O_4 で表される化合物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）で構成される酸化物を母体材料とし、

機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光するところの希土類または遷移金属から選ばれた1種類以上の元素を、上記母体材料に発光中心として添加し、

Mで表わされ金属元素に対する発光中心元素のモル%を0.001～20%とした、ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項2】 $MgGa_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項3】 $ZnGa_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項4】 $ZnAl_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項5】 $SnZn_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項6】 $BaAl_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項7】 $MgAl_2O_4$ で表される酸化物を母体材料としたことを特徴とする請求項1に記載の応力発光材料。

【請求項8】 MN_2O_4 で表される化合物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）で構成される酸化物を母体材料とし、MまたはNに対して0.0001～20モル%の格子欠陥を有する、ことを特徴とする応力発光材料。

【請求項9】母体材料がスピネル構造を有する化合物で構成されるものにおいて、擬スピネルまたは逆スピネル構造を含む、ことを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の応力発光材料。

【請求項10】 MN_2O_4 で表される酸化物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）で構成される母体材料に、機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上を発光中心として、上記Mで表わされ金属元素に対するモル%が0.001～20%となるように添加して混合した後、酸化雰囲気中において300～1800℃で焼成し、次に還元雰囲気中において400～1800℃で焼成し、発光中

心をドーブすることを特徴とする応力発光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、応力発光材料、特に機械的な外力を直接可視光に変換することが可能であると共に、優れた再現性を有する新規な応力発光材料あるいはメカノルミネッセンス材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、物質が外部刺激を与えられることによって室温付近で可視光を発する現象は、いわゆる蛍光現象として知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は、蛍光ランプなどの照明灯やCRT (Cathode Ray Tube)、いわゆるブラウン管などのディスプレイにおいて利用されている。この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによって与えられるが、これまで、機械的な外力等の刺激を加えて変形させることにより強く発光する材料は、あまり知られていない。特に、今までは機械刺激に伴った発光輝度の変化が小さく、また、繰り返し応力を加えると発光強度の減衰が激しく、機械的な外力による発光強度の再現性がない等の問題があり、実用化されるに至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、機械的な外力等の刺激によって効率的にかつ再現性よく発光する材料に関して長期にわたる研究を行った結果、特に、 MN_2O_4 で表される酸化物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）で構成される母体材料に対して発光中心を添加するのが有効であるばかりでなく、母体材料の格子欠陥の制御手段とその発光中心の適切な添加量及び適切な添加方法を見出し、結果的に、機械的エネルギーを光エネルギーに変換する効率を著しく向上させることに成功した。

【0004】本発明は、かかる知見に基づくものであり、その技術の課題は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力、張力などの機械的な外力によって再現性よく効率的に発光するところの、これまで知られていたものとは異なる種類の新規な応力発光材料とその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の応力発光材料は、 MN_2O_4 で表される化合物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）で構成される酸化物を母体材料とし、機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光するところの希土類または遷

移金属から選ばれた1種類以上の元素を、上記母体材料に発光中心として添加し、Mで表わされ金属元素に対する発光中心元素のモル%を0.001~20%としたことを特徴とするものである。

【0006】上記応力発光材料においては、母体材料として、 MgGa_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 SnZn_2O_4 、 BaAl_2O_4 または MgAl_2O_4 で表される酸化物を用いるのが、効率的で再現性のよい発光を得るために特に有効である。また、本発明の応力発光材料は、上記酸化物を母体材料とし、MまたはNに対して0.0001~20モル%の格子欠陥を有するもの、或いは、母体材料がスピネル構造を有する化合物で構成されるものにおいて、擬スピネルまたは逆スピネル構造を含むものとすることもできる。

【0007】一方、上記目的を達成するための本発明の応力発光材料の製造方法は、上記 MN_2O_4 で表される酸化物で構成される母体材料に、機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上を発光中心として、上記Mで表わされ金属元素に対するモル%が0.001~20%となるように添加して混合した後、酸化雰囲気中において300~1800℃で焼成し、次に還元雰囲気中において400~1800℃で焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とするものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る応力発光材料は、基本的には、母体材料に発光中心を添加して構成される。母体材料としては、特に、 MN_2O_4 で表される化合物（MおよびNは、Mg, Sr, Ba, Znの群、およびGa, Alの群からそれぞれ選ばれた少なくとも1つ以上の金属元素）の1種類以上からなる材料が適し、それらを用いた場合の発光強度が他の物質に比べて強くなることがわかっている。そのため、母体材料はそれらのうちから選択することになる。上記応力発光材料においては、後述する実施例においても示しているように、母体材料として、 MgGa_2O_4 、 ZnGa_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 SnZn_2O_4 、 BaAl_2O_4 または MgAl_2O_4 で表される酸化物を用いるのが、効率的で再現性のよい発光を得るために有効である。

【0009】また、上記の母体材料には、機械的エネルギーによって励起されたキャリアが基底状態に戻る場合に発光する希土類や遷移金属の発光中心を添加すると、発光強度をさらに高輝度化させることができる。発光中心となる材料としては、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類、およびTi, Zr, V, Cr, Mn, Sn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, Wの遷移金属イオンのうちの1種類またはそれ以上を用いるのが適しているが、母体材料の結晶構造によって最適発光中心は異なる。例えば、母体材

料が ZnAl_2O_4 の場合には特にMnが有効であり、 BaAl_2O_4 の場合にはCe, Sm, Eu, Mnなどの添加が有効である。なお、一般的には、Eu, Ce, Sm, Tb, Dy, Nd, Mn, Snの群から選ばれた1種類以上の元素が、発光中心として用いられる。

【0010】応力発光材料は、添加する発光中心によって発光色が異なり、そのため、発光中心の種類を選ぶことによって、フルカラー、すなわち、種々の色の発光が得られている。添加する発光中心となる材料の添加量は、Mで表わされる金属元素に対して、0.001~20モル%の範囲内で選ぶことができる。それが、0.001モル%に満たない場合には、発光強度の向上が不十分であり、一方、20モル%以上となると、母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下して実用に適さない。

【0011】また、 MN_2O_4 化合物において、M或いはNに対して格子欠陥濃度を制御することによって、応力発光強度を更に著しく向上させることができる。この欠陥濃度の制御は、仕込み比の調製と焼成条件の制御により達成される。仕込み時にM或いはNの組成比を予め減らすと容易であり、還元雰囲気中において焼成することによりM或いはNの欠陥型化合物が得られる。この欠陥型材料は高輝度応力発光特性を有する。欠陥濃度としては、欠陥は0.0001から20モル%の範囲内に選ぶことができる。これが、0.0001モル%に満たない場合には、発光強度の向上が不十分であり、一方、20モル%以上となると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下して実用に適さない。

【0012】上記応力発光材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が大きいほど発光強度が強くなる。従って、発光特性を測定することによって、材料に掛かれた機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料にかかる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態の可視化することも可能であるため、応力検出器その他の広い分野での応用が期待できる。

【0013】上記の応力発光材料は各種環境下において、物理的かつ化学的に安定である。機械的な外力を加えて変形をさせることによって発光中心のキャリアが励起されて、基底に戻る場合に発光するが、これは各種の環境中において適用できる。例えば、大気中をはじめ、真空、大気、還元又は酸化雰囲気中においてはもちろん、水中、無機溶液、有機溶液の各種溶液環境においても、機械的な外力によって発光させることができる。従って、各種環境下での応力検知に有効である。

【0014】また、上記の応力発光材料は、樹脂やプラスチックなどの有機材料に任意比で混合又は埋込んで複合材料を形成すると、その複合材料に機械的な外力を加えたとき、発光材料の機械的な変形に伴って発光させることができる。さらに、他の材料の表面上に上記の応力

発光材料を塗布することができる。この場合、材料に機械的な外力を加えると、材料表面の発光材料層が変形によって発光する。このような方法を用いれば、少ない発光材料で大面積な発光が得られる。

【0015】上記応力発光材料を製造するに際しては、上記 MN_2O_4 で表される酸化物により構成される母体材料に、機械的エネルギーによって励起されたキャリアーが基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上を発光中心として所要量添加し、よく混合した後、酸化雰囲気中において $300\sim 1800^\circ\text{C}$ で焼成し、次に還元雰囲気中において $400\sim 1800^\circ\text{C}$ で30分以上焼成することにより、発光中心のドーパが達成される。また、ほう酸などのフラックスを添加することによって、発光特性は向上させることができる。

【0016】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。

【0017】($SrAl_2O_4$ 系)

試料1-1

原料として炭酸ストロンチウム、アルミナ、酸化錫を用い、 $Sn_{0.01}Sr_{0.99}Al_2O_4$ の組成になるようにそれらを秤量し、十分混合した後、まず空気中において 600°C で1時間を焼成し、その焼成体を粉碎して、次に、 $5\%H_2-Ar$ の還元雰囲気中において 1100°C で4時間焼成した。得られた化合物を試料1-1とした。

【0018】この応力発光材料の応力発光特性を調べるために、得られた粉末試料を下記の形態に成形した。

1) 粉末試料を金型に固め、 3GPa の静水圧で成形して、 1300°C 4時間焼成することにより、成形ペレッ

トを作製し、以下に述べる発光測定を行った。

2) 粉末試料とエポキシ樹脂とを重量比1:1で混合して、複合材料ペレットを作製し、発光測定を行った。発光特性の測定は、これらの成形体を用いて、摩擦と圧縮等の機械刺激に対する発光の測定を行った。また、発光スペクトルは分光器により同時に測定した。

【0019】図1には、 $Sn_{0.01}Sr_{0.99}Al_2O_4$ の成形ペレットについて、摩擦試験器により 1mm のステンレス棒を用いて荷重 4N 、摩擦速度は 40cm/s で摩擦を加えた場合の発光の経時変化を示している。肉眼でも明確に青色の発光を確認できるほどの強い光を発した。

【0020】図2には、上記 $Sn_{0.01}Sr_{0.99}Al_2O_4$ の成形ペレットについて、材料試験機により 1000N の機械的作用力を掛けた場合の応力発光の経時変化を示している。肉眼でも明確に青色の発光を確認できるほどの強い光を発した。図3には、上記 $Sn_{0.01}Sr_{0.99}Al_2O_4$ と樹脂との複合材料ペレットについて、圧縮に対する応力発光強度と応力との相関を示す。発光強度は応力の増大と共に増大する相関を示した。

【0021】試料1-2～試料1-13

これらの試料についても上記と同様に調製し、発光測定を行った。結果($M_xSr_{1-x}Al_2O_4$ 系の機械的刺激による発光強度 I と無刺激の場合の強度 I_0 との変化比: I/I_0)は表1に示している。

【0022】

【表1】

試料	組成	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
比較例	$SrAl_2O_4:Eu$	1.0	1.1	29	520 nm, 緑
試料1-1	$SrAl_2O_4:1\%Sn$	1.0	22	2280	418 nm, 青
試料1-2	$SrAl_2O_4:0.01\%Sn$	1.0	1.2	11	
試料1-3	$SrAl_2O_4:5\%Sm$	1.0	0	2027	
試料1-4	$SrAl_2O_4:0.01\%Sm$	1.0	9	7	
試料1-5	$SrAl_2O_4:1\%Sm$	1.0	115	450	
試料1-6	$SrAl_2O_4:3\%Sm$	1.0	74	1500	600 nm, 赤
試料1-7	$SrAl_2O_4:0.1\%Mn$	1.0	3	12	
試料1-8	$SrAl_2O_4:1\%Mn$	1.0	5	366	
試料1-9	$SrAl_2O_4:3\%Mn$	1.0	98	380	
試料1-10	$SrAl_2O_4:0.01\%Ce$	1.0	75	321	
試料1-11	$SrAl_2O_4:0.1\%Ce$	1.0	23	280	388 nm, 近紫外
試料1-12	$SrAl_2O_4:1\%Ce$	1.0	8	31	
試料1-13	$SrAl_2O_4:1\%Dy$	1.0	1.1	1.1	
試料1-14	$SrAl_2O_4:1\%Tb$	1.0	1.4	1.2	

【0023】他の系についても同様に調製した。表2～表6に、それぞれ特に発光強度の高かった材料系として、 $BaAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgGa$

$_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $ZnGa_2O_4$ についての結果(各系の機械的刺激による発光強度の変化比)を示す。

【0024】

【表2】

試料	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
Std.SrAl ₂ O ₄ :Eu	1.0	1.1	2.9	520 nm, 緑
BaAl ₂ O ₄ :0.01%Mn	1.0	2	5	
BaAl ₂ O ₄ :0.1%Mn	1.0	3	12	
BaAl ₂ O ₄ :1%Mn	1.0	1	2.5	496 nm
BaAl ₂ O ₄ :3%Mn	1.0	98	360	
BaAl ₂ O ₄ :0.01%Ce	1.0	75	321	
BaAl ₂ O ₄ :0.1%Ce	1.0	1	50	407 nm, 近紫外
BaAl ₂ O ₄ :1%Ce	1.0	2	16	
BaAl ₂ O ₄ :0.01%Sm	1.0	9	7	
BaAl ₂ O ₄ :1%Sm	1.0	27	54	
BaAl ₂ O ₄ :3%Sm	1.0	74	85	601 nm, 赤
BaAl ₂ O ₄ :5%Sm	1.0	3	102	
BaAl ₂ O ₄ :0.01%Eu	1.0	1	8	
BaAl ₂ O ₄ :1%Eu	1.0	1	580	497 nm,

【0025】

【表3】

試料	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
Std.SrAl ₂ O ₄ :Eu	1.0	1.1	2.9	520 nm, 緑
MgAl ₂ O ₄ :0.01%Mn	1.0	-	-	
MgAl ₂ O ₄ :0.1%Mn	1.0	2	8	
MgAl ₂ O ₄ :1%Mn	1.0	150	130	
MgAl ₂ O ₄ :3%Mn	1.0	30	80	
MgAl ₂ O ₄ :0.01%Ce	1.0	-	-	
MgAl ₂ O ₄ :0.1%Ce	1.0	8	10	357 nm, 近紫外
MgAl ₂ O ₄ :1%Ce	1.0	6	31	
MgAl ₂ O ₄ :0.01%Eu	1.0	-	-	
MgAl ₂ O ₄ :1%Eu	1.0	3	2	497 nm, 緑
MgAl ₂ O ₄ :3%Sm	1.0	2	2	

【0026】

【表4】

試料	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
Std.SrAl ₂ O ₄ :Eu	1.0	1.1	2.9	520 nm, 緑
MgGa ₂ O ₄ :0.01%Mn	1.0	-	-	505 nm, 緑
MgGa ₂ O ₄ :0.1%Mn	1.0	2	8	
MgGa ₂ O ₄ :1%Mn	1.0	2	3	
MgGa ₂ O ₄ :3%Mn	1.0	3	80	
MgGa ₂ O ₄ :0.01%Ce	1.0	-	-	
MgGa ₂ O ₄ :0.1%Ce	1.0	2	2	402 nm, 青
MgGa ₂ O ₄ :1%Ce	1.0	8	31	
MgGa ₂ O ₄ :0.01%Eu	1.0	-	-	
MgGa ₂ O ₄ :1%Eu	1.0	3	2	497 nm, 緑
MgGa ₂ O ₄ :3%Sm	1.0	2	2	

【0027】

【表5】

試料	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
Std.SrAl ₂ O ₄ :Eu	1.0	1.1	2.9	520 nm, 緑
ZnAl ₂ O ₄ :0.01%Mn	1.0	1.5	1	512 nm, 緑
ZnAl ₂ O ₄ :0.1%Mn	1.0	2	1.1	
ZnAl ₂ O ₄ :1%Mn	1.0	3	1.1	
ZnAl ₂ O ₄ :3%Mn	1.0	1.2	1	
ZnAl ₂ O ₄ :0.01%Ce	1.0	75	321	358 nm, 近紫外
ZnAl ₂ O ₄ :0.1%Ce	1.0	23	280	
ZnAl ₂ O ₄ :1%Ce	1.0	6	31	

【0028】

【表6】

試料	試験前	摩擦力	圧縮力	応力発光の中心波長と色
Std.SrAl ₂ O ₄ :Eu	1.0	1.1	2.9	520 nm, 緑
ZnGa ₂ O ₄ :0.01%Mn	1.0	1.1	1.0	504 nm, 緑
ZnGa ₂ O ₄ :0.1%Mn	1.0	2.0	1.2	
ZnGa ₂ O ₄ :1%Mn	1.0	2.2	1.1	
ZnGa ₂ O ₄ :3%Mn	1.0	1.2	1.1	
ZnGa ₂ O ₄ :0.01%Ce	1.0	75	321	372 nm, 近紫外
ZnGa ₂ O ₄ :0.1%Ce	1.0	23	280	
ZnGa ₂ O ₄ :1%Ce	1.0	1.2	1.3	

【0029】また、上記の材料系について、純相の結晶構造よりも、適切な結晶欠陥を有したものが発光強度が高いことが、本発明に関連する実験より確認されている。図4に、2つのZnAl₂O₄:Mn試料の結晶構造を示す。同図中の試料Bは、純相のZnAl₂O₄スピネル構造を有するが、試料Aはスピネル構造と共に擬スピネルのピークが観察されている。この擬スピネルのピークは部分逆スピネルによるものと考えられる。上記試料Aと試料Bは、それぞれ、1% H₂-N₂ 中において1250℃と900℃で加熱処理したものである。

【0030】図5には試料Aと試料Bの応力発光強度を示しているが、試料Aの発光強度が試料Bのそれよりも大幅に向上している。また、結晶欠陥を有する応力発光材料は、残光強度が高いものが多い。図6に紫外線ランプで照射後の試料Aにおける発光強度と残光強度の減衰時間依存性を示す。試料Bは同様な傾向を示したが、発光強度の値は試料Aより2桁も低かった。

【0031】欠陥濃度はサーモルミネッセンス測定より評価した。図7にZnAl₂O₄:Mn試料A、Bにおけるサーモルミネッセンスの測定例を示す。ピークの面積は欠陥濃度に比例することから、試料Aは試料Bより2桁多い結晶欠陥を有することが分かった。この結晶欠陥は、擬スピネル（部分逆スピネル）に起因するものであり、応力発光強度を飛躍的に向上できることが分かった。

【0032】結晶の欠陥濃度はさまざまな方法で最適化することができる。例えば、焼成温度、焼成雰囲気など

の焼成条件、調製の出発原料の仕込組成比、添加物などの方法が有効である。ZnAl₂O₄:Mnでは、還元雰囲気中で熱処理することが特に有効である。図8に還元雰囲気中において図中に示す種々の温度で焼成したZnAl₂O₄:Mn試料の結晶構造を示す。1150℃以上で焼成すると、擬スピネル相が現われ、また、1300℃以上で焼成すると、Al₂O₃不純物相が顕著に増える。熱重量分析をしたところ、還元雰囲気中において1100℃以上の温度で焼成すると、Znが昇華することが分かった。これより、還元雰囲気中において種々の温度で焼成することにより、ZnAl₂O₄:Mnの結晶欠陥を制御することができた。

【0033】図9の(a)および(b)に、種々の温度で処理したZnAl₂O₄:Mn試料の結晶構造と発光強度との相関を示す。純相のスピネルでは、欠陥が少なすぎるために発光強度が低い。また、結晶が大きく崩れていると、欠陥が多すぎるために、発光強度も低い。スピネル構造と共に、擬スピネル或いは部分逆スピネルを有する試料の方が、結晶構造を保ちながら適切な欠陥濃度を有しているために、1140~1280℃で焼成した試料は最も高い応力発光強度を示すことが分かった。応力発光強度は残光強度に比例する。図10に上記ZnAl₂O₄:Mn試料における応力発光強度と残光強度の関係についての測定例を示す。この測定により、応力によって変化した発光強度Iと応力を加えないときの残光強度I₀との比I/I₀は一定であることが分かった。

【0034】また、水中、エタノール、アセトン、0.1モル塩酸溶液などの環境下でも、同様な傾向が得られた。表に摩擦力と圧縮力に対する応力発光強度と発光中心波長と色を同時に示した。なお、引っ張り力に対する応力発光強度は圧縮の場合と同様な結果が得られた。各種環境媒体の光物性（散乱係数、屈折率、吸収係数等）によって発光強度の測定値が異なるが、何れも大気中の図1と図2に示すのと同様な傾向が得られた。

【0035】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明によれば、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によってフルカラーに高輝度で発光する応力発光材料およびその製造方法を得ることができ、また、上記機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により直接光に変換することができるため、各種環境において、まったく新しい光素子としての利用の可能性など、種々の制御プロセスなどにおける広い応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る $\text{Sn}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4$ の成形ペレットについて、摩擦を加えた場合の発光の経時的变化を示すグラフである。

【図2】本発明に係る $\text{Sn}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4$ の成形ペレットについて、機械的作用力を掛けた場

合の応力発光の経時的变化を示すグラフである。

【図3】本発明に係る $\text{Sn}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{Al}_2\text{O}_4$ の複合材料ペレットについての、圧縮に対する応力発光強度と応力との相関を示すグラフである。

【図4】本発明に係る $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ の試料A（スピネル構造と擬スピネル構造）および試料B（純相の ZnAl_2O_4 スピネル構造）の結晶構造をX線回折パターンによって示す図である。

【図5】図4の試料Aと試料Bの応力発光強度を示すグラフである。

【図6】紫外線ランプで照射後の試料Aにおける発光強度と残光強度の減衰時間依存性を示すグラフである。

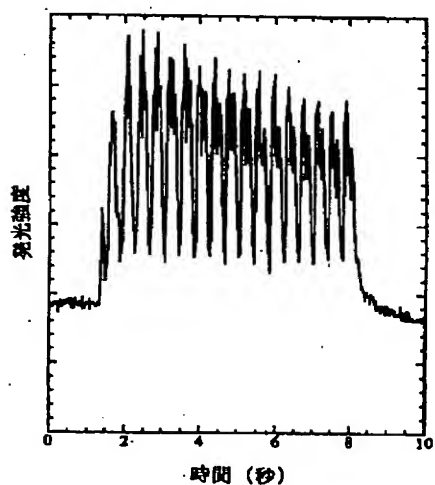
【図7】上記試料Aおよび試料Bにおけるサーモルミネッセンスの測定例を示すグラフである。

【図8】還元雰囲気中において種々の温度で焼成した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 試料の結晶構造をX線回折パターンによって示す図である。

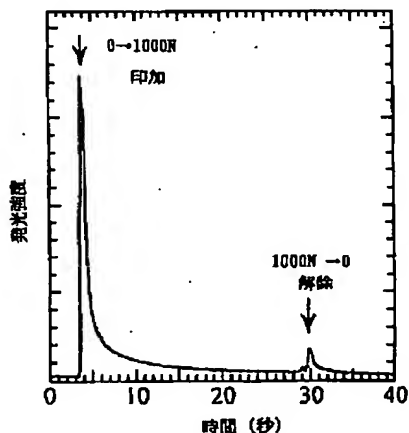
【図9】(a)および(b)は、種々の温度で処理した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 試料の結晶構造と発光強度との相関を示すグラフである。

【図10】上記 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 試料における応力発光強度と残光強度の関係についての測定例を示すグラフである。

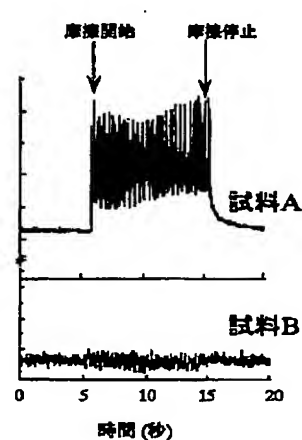
【図1】



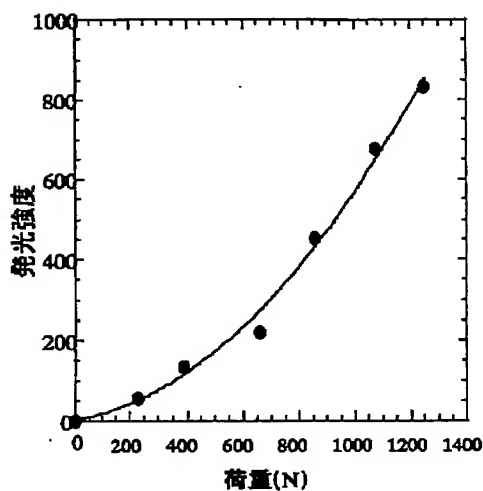
【図2】



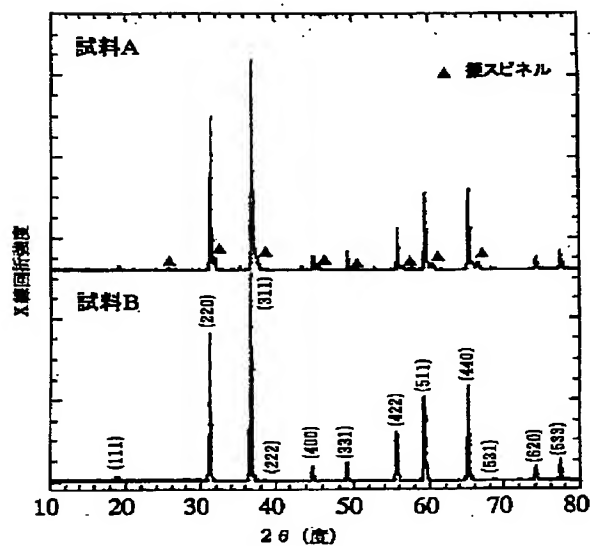
【図5】



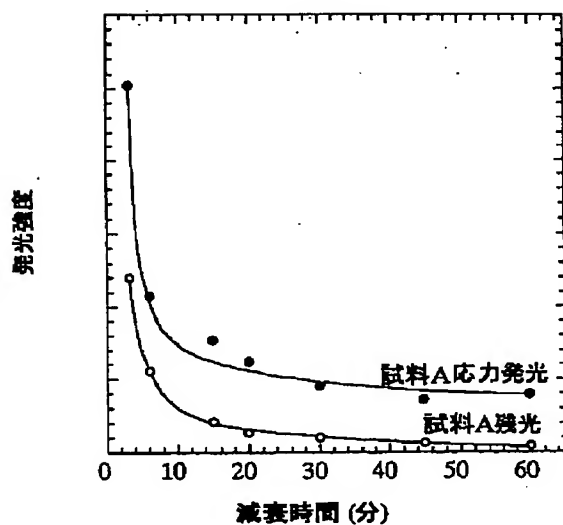
【図3】



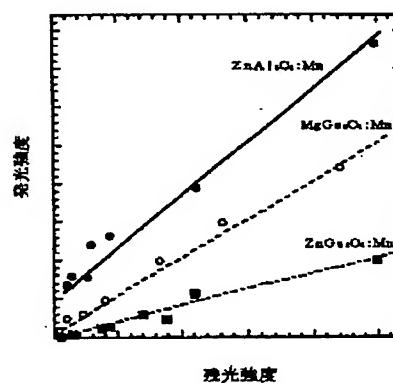
【図4】



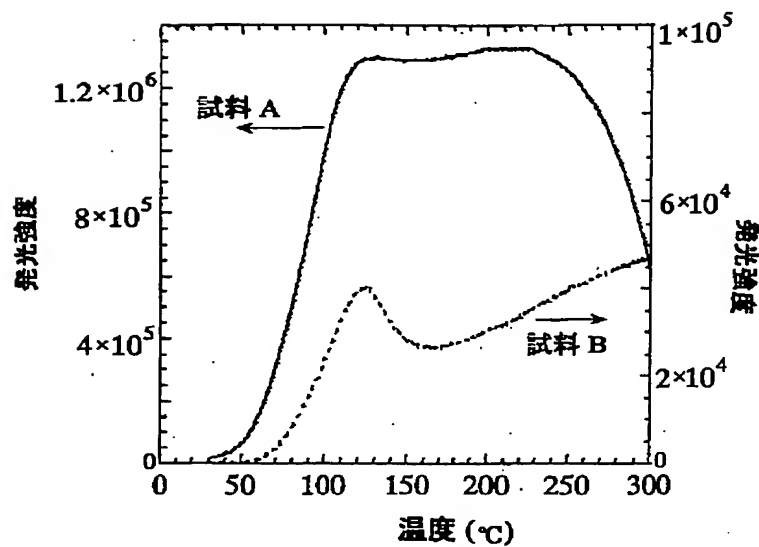
【図6】



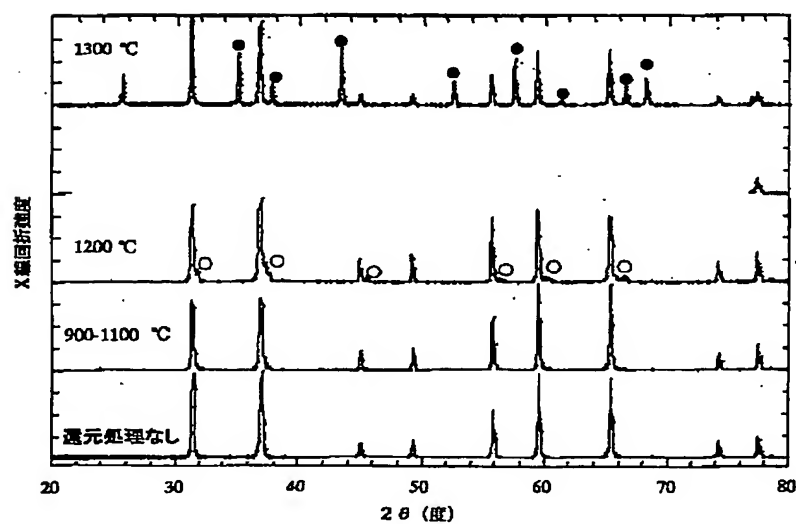
【図10】



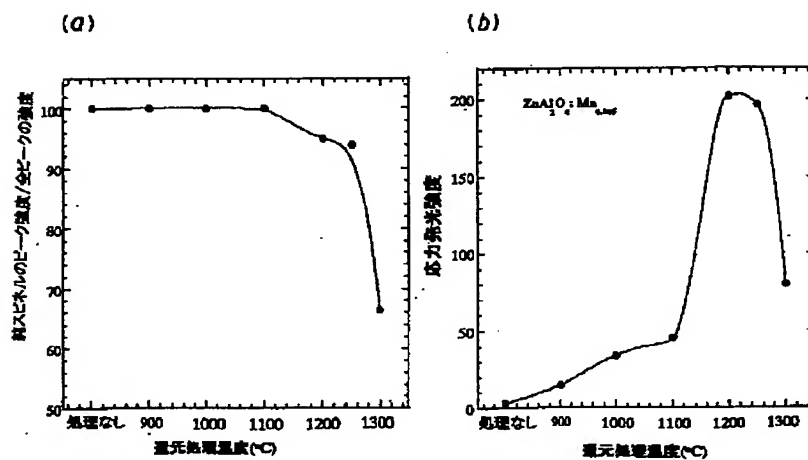
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 野中 一洋

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

(72)発明者 立山 博

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工
業技術院九州工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H001 CA02 CA04 CF02 XA00 XA08
XA12 XA13 XA30 XA31 XA38
XA50 XA56 YA22 YA25 YA26
YA27 YA28 YA29 YA30 YA40
YA50 YB52 YB62